

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-268618

⑫ Int.Cl.⁴
A 61 K 7/00識別記号
7/08府内整理番号
J-7306-4C
K-7306-4C
U-7306-4C

⑬ 公開 平成1年(1989)10月26日

8213-4C 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 化粧料

⑮ 特願 昭63-94897

⑯ 出願 昭63(1988)4月18日

⑰ 発明者 松浦一郎 東京都板橋区中台3-27 K-212
 ⑰ 発明者 杉本正裕 千葉県千葉市幕張本郷7-11-11
 ⑰ 発明者 戸井田博 茨城県稲敷郡阿見町阿見4845
 ⑰ 発明者 新井陽一郎 茨城県稲敷郡阿見町阿見3103
 ⑰ 出願人 焼津水産化学工業株式会社 静岡県焼津市小川新町5丁目8番13号
 会社
 ⑰ 出願人 協和醸酵工業株式会社 東京都千代田区大手町1丁目6番1号
 ⑰ 代理人 弁理士 野波俊次

明細書

1. 発明の名称 化粧料

2. 特許請求の範囲

1) キチンオリゴ糖の1種以上を有効成分として含有することを特徴とする化粧料。

2) キチンオリゴ糖が、 $\beta-1,4$ 結合した2-7個のN-アセチルグルコサミンで構成される。請求項1記載の化粧料。

3) $\beta-1,4$ 結合した3個以上のN-アセチルグルコサミンで構成されるキチンオリゴ糖の量がキチンオリゴ糖全量の50%以上である、請求項2記載の化粧料。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、化粧料、特にキチン化合物を有効成分とする化粧料に関する。

従来の技術

各種の化粧料が知られている。一般的の化粧料は、人の皮膚や毛髪に柔軟性と光沢を与えるために、例えば、グリセリン、プロピレングリコ

ル、ポリエチレングリコール、ヒドロキシカルボン酸塩、アミノ酸塩、ヒアルロン酸等の保湿剤を含有しているが、これらは、例えば、べたつきなどの違和感、製品製造時の乳化阻害等の点において、または価格の点において、なお改良の余地がある。

さてキチンは、エビ、カニ等の甲殻類、カブトムシ、コオロギ等の昆虫、シイタケ、菌類等の細胞壁に含まれる多糖類で、N-アセチルグルコサミンが直鎖状に $\beta-1,4$ 結合したもので、毒性が無く、安価に入手できる（例えば、別冊フードケミカル、第1巻、1-4頁、1987年）。またキチンは、きわめて安定で、生体親和性がある（例えば、前掲書、87-94頁）の点から化粧料素材に適している。

キチンまたはその誘導体を化粧料素材に用いることは公知であり、例えば、キチンの水溶性グリコール化合物またはその塩類を有効成分とする化粧料（特開昭49-19037号）、グリコールキチン、カルボキシメチルキチンまたはキチンサ

ルフェートの1種以上を有効成分とする化粧料（特開昭59-106409号）、N-アセチル-D-グルコサミン40-60%とD-グルコサミン60-40%とを用い、非品質の水溶性部分を脱アセチル化したキチンを有効成分とする化粧料（特開昭60-1110号）が提案されている。しかしキチンの部分加水分解物である水溶性のキチンオリゴ糖を有効成分とする化粧料は知られていない。

本発明は、 β -1, 4結合した2-7個のN-アセチルグルコサミンで構成される水溶性キチンオリゴ糖を有効成分とすれば、優れた性質を持つ化粧料を得ることができるという知見に基づくものである。

発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、キチン化合物を有効成分とする化粧料を提供することにある。

課題を解決するための手段

本発明により、キチンオリゴ糖の1種以上を有効成分として含有することを特徴とする化粧料が

よって得ができる。このために、例えば、酸によるキチンの部分加水分解〔ビオヒミカ・エ・ビオフィジカ・アクタ（Biochimica et Biophysica Acta），第83巻，245-255頁、1964年〕、キチナーゼ等の酵素によるキチンの加水分解〔ネイチャー（Nature），第200巻、1128頁、1963年〕、等の方法を用いることができる。所望の産物の分別取得には、例えば、活性炭-セライトカラムを用いる方法〔ビオヒミカ・エ・ビオフィジカ・アクタ（Biochimica et Biophysica Acta），第83巻、245-255頁、1964年〕、ゲル滲過法〔複合糖質研究法I、44頁、1964年〕等がある。所望により、例えば、キチナーゼ、リゾチーム等の糖転移反応を利用する方法（特開昭62-146598号）、キトサンの部分加水分解物をN-アセチル化した後、分離精製する方法〔ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティー（Journal of Chemical Society），2218-2227頁、1958年〕、細菌によるコロイダルキチンからの製造法〔昭和61年度日本農芸化学大会講演要旨

提供される。

本発明の次の特徴により、キチンオリゴ糖は、 β -1, 4結合した2-7個のN-アセチルグルコサミンで構成されるキチンオリゴ糖である。

好ましくは、 β -1, 4結合した3個以上のN-アセチルグルコサミンで構成されるキチンオリゴ糖の量は50%以上である。

実用的には、重合度2~7のN-アセチルグルコサミンが用いられる。単糖類を含まない製品を用いることが望まれる。

通常、製品に対して、例えば、0.05-5重量%を常法により添加することができる。

本発明による化粧料は、例えば、人の皮膚や毛髪に柔軟性、潤滑性、保湿性を与えることができる、とくに皮膚や毛髪に使用される化粧水、乳液、パック、クリーム等に有利に用いることができる。

所望の、重合度2-7のN-アセチルグルコサミンで構成されるキチンオリゴ糖を、キチンをそれ自体公知の方法によって加水分解する方法に

集、500頁、1986年〕等も用いることができる。

次の実施例、試験例および参考例により本発明を説明する。下記において、数量の%は重量%である。

実施例1

キチンオリゴ糖を次の方法で製造した。

キチン125g（20メッシュ粉末、焼津水産化学工業株式会社製）を500mlの濃塩酸に分散させて、温度40℃で3時間攪拌しながら加水分解を行なった。次に同量の水で希釈し、2.5%水酸化ナトリウム溶液でpH7.0まで中和した。この中和溶液を濾紙を用いて濾過し、黄褐色の透明な濾液2.4lを得た。この濾液を直径4.4cm、長さ100cmの活性炭カラム（活性炭：セライト=1:1）に供した。5lの脱塩水でカラムを洗浄して、单糖および無機塩類を除去した後、吸着されているオリゴ糖を6lの40%エタノール溶液で溶出した。これを減圧下に濃縮してエタノールを除去した後、陽イオン交換樹脂アンバーライトIR120B（オルガノ社製）および陰イ

オン交換樹脂アンバーライト IRA 400 (オルガノ社製) を充填した直径 4.5 cm、長さ 30 cm のカラムに供して精製した。この溶液を減圧下に濃縮した後、凍結乾燥すると、白色のキチンオリゴ糖粉末 4.7 g が得られた (収率 38 %)。

本品の組成は次の通りであった。

N-アセチルグルコサミン	0.7 %
N-アセチルキトビオース	27.6 %
N-アセチルキトリオース	27.4 %
N-アセチルキトテトラオース	22.1 %
N-アセチルキトペンタオース	16.3 %
N-アセチルキトヘキサオース	6.9 %

99 % 以上の純度で重合度 2-7 のキチンオリゴ糖が得られた。

本品を用いて、常法により下記の組成の化粧水を製造した。

クエン酸	0.1 %
クエン酸ナトリウム	0.5 %
プロピレングリコール	4.0 %
バラオキシ安息香酸メチル	0.05 %

本品は、使用後のべたつきがなく、皮膚に柔軟性と潤滑性とを与えるものであった。

実施例 3

実施例 1 記載のキチンオリゴ糖を用いて、常法により次の組成のリンスを製造した。

塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0.5 %
ポリオキシエチレンセチルエーテル	1.5 %
モノラウリン酸プロピレングリコール	3.0 %
プロピレングリコール	5.0 %
クエン酸	0.1 %
クエン酸ナトリウム	0.15 %
バラオキシ安息香酸メチル	0.15 %
キチンオリゴ糖	3.5 %

精製水を加えて 100% に調製した。

本品は、使用感覚がなめらかで、毛髪に柔軟性と潤滑性とを与えるものであった。

実施例 4

実施例 1 記載のキチンオリゴ糖を用いて、常法により次の組成のパックを製造した。

ポリビニルアルコール	14.0 %
------------	--------

ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	0.7 %
香料	0.03 %
エタノール	7.0 %
キチンオリゴ糖	1.2 %

精製水を加えて 100% に調製した。

実施例 2

実施例 1 記載のキチンオリゴ糖を用いて、常法により次の組成のモイスチャークリームを製造した。

スクワラン	18.0 %
小麦胚芽油	7.0 %
モノステアリン酸グリセリン	2.0 %
ポリオキシエチレンソルビタントリオレート	1.6 %
ソルビタンモノステアレート	1.0 %
セタノール	1.8 %
バラオキシ安息香酸メチル	0.1 %
1,3-ブチレングリコール	6.0 %
キチンオリゴ糖	2.2 %

精製水を加えて 100% に調製した。

濃グリセリン	4.0 %
バラオキシ安息香酸エステル	0.15 %
ポリジメチルシロキサン	0.7 %
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	1.5 %
香料	0.05 %
キチンオリゴ糖	2.3 %

精製水を加えて 100% に調製した。

本品は、使用感覚がよく、皮膚に柔軟性と潤滑性とを与えるものであった。

実施例 5

N-アセチルキトビオース及び N-アセチルキトリオースを次の方法で製造した。

実施例 1 記載の方法で得られたオリゴ糖の粉末 2.4 g を 1 L の脱塩水に溶解し、直径 4.4 cm、長さ 100 cm の活性炭カラム (活性炭 : セライト = 1 : 1) に供した。吸着されたオリゴ糖をエタノール溶液 1.6 L を用いて、0 % から 50 % までの直線濃度勾配により、オリゴ糖を順次溶出させた。210 mm における吸収で検出された N-アセチルキトビオース及び N-アセチルキトリオ

スの画分を別々に集めた。得られた画分を各々減圧下に濃縮し凍結乾燥することにより、白色粉末状のN-アセチルキトビオース4.9g及びN-アセチルキトリオース5.2gを得た。

実施例1記載のキチンオリゴ糖に代えて、前記のN-アセチルキトリオースを用いて、同様にして化粧水を製造した。本品は、使用後のべたつきがなく、良好な化粧水であると認められた。

試験例1 官能試験1

実施例1で得られた化粧水を、専門のパネラー25人を用いて(a)皮膚のなめらかさ、(b)潤滑性、(c)潤滑性の持続性および(d)皮膚の柔軟性の4項目を下記の採点法に従い、評価した。その結果を第1表に示す。ただし、各数値は、対照として、実施例1記載のキチンオリゴ糖に代えて、精製水を用いて化粧水を製造し、本对照化粧水の評点を4とした場合の平均点である。

採点法：

非常に良い 7、良い 6、やや良い 5、
普通 4、

オース1.2gを均一になるように混合し、この混合物を実施例1のキチンオリゴ糖のかわりに用いて化粧料を製造した。(β-1.4結合した3個以上のN-アセチルグルコサミンで構成されるキチンオリゴ糖はキチンオリゴ糖全量の28.7%となる)。

この化粧料と実施例1の化粧料(β-1.4結合した3個以上のN-アセチルグルコサミンで構成されるキチンオリゴ糖はキチンオリゴ糖全量の71.7%)とを18才から40才までの女性15名が使用し、(a)皮膚のなめらかさ、(b)潤滑性、(c)潤滑性の持続性および(d)皮膚の柔軟性の4項目について、比較評価を行なった(試験雰囲気：室温、相対湿度50%)。その結果を第2表に示す。

やや悪い 3、悪い 2、非常に悪い 1。

第1表

項目	平均点
(a)	6.1
(b)	5.9
(c)	5.7
(d)	5.8

試験例2 官能試験2

β-1.4結合した3個以上のN-アセチルグルコサミンで構成されるキチンオリゴ糖の量がキチンオリゴ糖全量の50%以上である化粧水と50%未満である化粧水との比較評価を行なった。

β-1.4結合した3個以上のN-アセチルグルコサミンで構成されるキチンオリゴ糖の量がキチンオリゴ糖全量の50%未満である化粧水を製造するため、実施例1記載のキチンオリゴ糖0.8gと実施例5記載のN-アセチルキトリオース1.2gを均一になるように混合し、この混合物を実施例1のキチンオリゴ糖のかわりに用いて化粧料を製造した。

第2表

項目	実施例1の化粧料 が良いと答えた人	わからない と答えた人
(a)	13	2
(b)	13	2
(c)	11	4
(d)	11	4

(表中の数値は人数)

試験例3 保湿試験

25才の弱乾性肌の女性を被験者とし、洗顔後、下記の化粧料を顔面塗布し、皮表角層水分量測定装置(Skin Surface Hydrometer), Skicon-200(IBS株式会社製)を用いて、化粧水を塗布した皮膚表面の電導度を、経時的に測定した。

①試料1…精製水のみからなる化粧水

②試料2…次に示す組成の化粧水

エタノール	5%
1,3-ブチレングリコール	6%
精製水	残り

(3) 試料 3 一次に示す組成の化粧水

エタノール	5%
1, 3-ブチレングリコール	6%
キチンオリゴ糖（実施例 1 による）	1%
精製水	残り

結果を第 1 図に示す。

電導度が高いほど、表皮角質層の水分含有量が高いことを示す〔フレグラントジャーナル臨時増刊第 5 卷、383-386 頁（1984 年）〕ことから、キチンオリゴ糖配合化粧水が、良好な保湿性及び保湿持続性を有することがわかる。

発明の効果

本発明の化粧料は、皮膚や毛髪に対して、顕著な柔軟効果や保湿効果を与え、さらに滑らかな感触を与える、優れた化粧料を提供することが明らかである。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、試験例 3 の保湿試験の結果を示す。図中、□は試料 1、△は試料 2、○は試料 3 の結果である。

図
一
第 1